

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 249 050
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 87107038.9

(51)

Int. Cl.4: C22B 9/18

(22)

Anmeldetag: 15.05.87

(30)

Priorität: 07.06.86 DE 3619293

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.12.87 Patentblatt 87/51

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR GB

(71)

Anmelder: Leybold-Heraeus GmbH
Bonner Strasse 498 Postfach 51 07 60
D-5000 Köln 51(DE)

(72)

Erfinder: Choudhury, Alok, Dr.
Virchowstrasse 2
D-6625 Püttlingen(DE)
Erfinder: Müller, Felix, Dipl.-Ing.
Neuer Weg 45
D-6460 Gelnhausen(DE)
Erfinder: Brückmann, Gerhard, Dr., Dr.-Ing.
Herborner Strasse 40
D-6334 Asslar(DE)

(74)

Vertreter: Zapfe, Hans, Dipl.-Ing.
Seestrasse 2 Postfach 30 04 08
D-6054 Rodgau-3(DE)

(54)

Verfahren zum Elektroschlackeumschmelzen von Metallen, insbesondere von solchen mit sauerstoffaffinen Legierungsbestandteilen.

(57)

Verfahren zum Elektroschlackeumschmelzen von Metallen, die zu mindestens 50 Gewichtsprozent in Form mindestens einer stromführenden Abschmelzelektrode, insbesondere einer solchen mit sauerstoffaffinen Legierungsbestandteilen, durch ein geschmolzenes Schlackenbad hindurch zu einem Block umgeschmolzen werden.

Zur Lösung der Aufgabe, eine Oxidation, "Freckles", Ringmuster und "White Spots" zu verhindern und dennoch eine Entgasung durchzuführen, werden folgende Maßnahmen durchgeführt:

- a) der Umschmelzprozeß wird unter unteratmosphärischem Druck durchgeführt,
- b) als Schlacke wird eine zu mindestens 80 Gewichtsprozent oxidische Schlacke aus solchen Oxiden verwendet, deren Siedepunkte über 2000 °C liegen, und
- c) die Schlacke wird mittels Wechselstrom beheizt.

EP 0 249 050 A1

" Verfahren zum Elektroschlackeumschmelzen von Metallen, insbesondere von solchen mit sauerstoffaffinen Legierungsbestandteilen "

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Elektroschlackeumschmelzen von Metallen, die zu mindestens 50 Gewichtsprozent in Form mindestens einer stromführenden Abschmelzelektrode, insbesondere einer solchen mit sauerstoffaffinen Legierungsbestandteilen, durch ein geschmolzenes Schlackenbad hindurch zu einem Block umgeschmolzen werden.

Beim Elektroschlackeumschmelzen wird das metallische Ausgangsmaterial durch eine flüssige bzw. geschmolzene Schlackeschicht hindurch zu einem Ingot oder Block umgeschmolzen, an dessen Oberseite eine flüssige Zone, der sogenannte Schmelzsee, aufrechterhalten wird. Der Block kann dabei stationär (in einer sogenannten Standkokille) festgehalten werden oder kontinuierlich (aus einer sogenannten Strangkokille) abgezogen werden. Das Ausgangsmaterial kann sowohl in Form einer Abschmelzelektrode zugesetzt werden, als auch in Form von Stückgut oder Partikeln. Die Schmelz- und Prozeßwärme wird durch den elektrischen Widerstand der flüssigen Schlacke erzeugt, wobei die Stromzufuhr sowohl durch die Abschmelzelektrode als auch (im Falle von partikelförmigem Ausgangsmaterial) durch eine besondere Permanentelektrode erfolgen kann. In der Regel ist der Block und/oder die Kokille der elektrische Gegenpol. Es ist bekannt, das Elektroschlackeumschmelzverfahren wahlweise mittels Gleichspannung oder Wechselspannung durchzuführen.

Durch die DE-OS 14 83 646 ist es bekannt, das Elektroschlackeumschmelzverfahren auch unter unteratmosphärischem Druck, d.h. unter einem Druck unterhalb 1 bar durchzuführen. Für die Stromzuführung sind hierbei allerdings stets Permanentelektroden vorgesehen.

Für die Herstellung von Werkstücken mit hohen Anforderungen, insbesondere aus Superlegierungen für rotierende scheibenförmige Teile in Luftfahrttriebwerken, wird von den Abnehmern verlangt, daß die Ingots durch das bekannte Vakuum-Umschmelzverfahren (VAR) hergestellt werden, da das Umschmelzen unter Vakuum zu relativ reinen Blöcken führt, die einen sehr geringen Gasgehalt aufweisen. Trotz der Tatsache, daß beim VAR-Verfahren aufgrund einer gerichteten Erstarrung die Blöcke normalerweise frei von Makrosegregationen sind, können einige typische Segregationerscheinungen, wie beispielsweise "Freckles", Ringmuster und "White Spots" in den Blöcken auftreten. Während Segregationerscheinungen wie die "Freckles" und Ringmuster mehr oder weniger durch sorgfältige Einstellung der Schmelzparameter beherrscht werden können, erscheint die Aus-

bildung der "White Spots" unabhängig von den Schmelzbedingungen zu sein. Kürzlich durchgeführte Untersuchungen haben gezeigt, daß die Ausbildung von "White Spots" nicht die Folge unregelmäßiger Erstarrungsbedingungen an der Erstarrungsfront sind. Es kann angenommen werden, daß die Bestandteile der "White Spots" folgende sind:

- Skelette aus Denidriten, die während des Abschmelzens von der gegossenen Abschmelzelektrode herabfallen,
- Teilchen, die von der sogenannten "Krone" am oberen Blockrand herunterfallen (die "Krone" ist ein dünner, scharfer Rand oberhalb des Schmelzsees durch Kondensation bzw. Erstarrung von Dämpfen und Spritzern),
- Ablösung von Teilchen von der Erstarrungskante des Schmelzsees.

Eine weitere Quelle der "White Spots", die nach eigenen Erfahrungen des Erfinders aus Teilchen bestehen kann, die aus der gegossenen Elektrode stammen können, wenn diese aus einer Superlegierung besteht, die sehr häufig entlang der Stengelkristalle aufreißt. Es ist daher sehr schwer, wenn nicht gar unmöglich, diese Fehler bei einem VAR-Block auszuschliessen.

Bei dem eingangs beschriebenen ESU-Verfahren wird das Umschmelzen unter einem überhitzten Schlackebad durchgeführt, dessen Temperatur üblicherweise mehr als 300 °C über der Liquidus-Temperatur der Superlegierung liegt. Die Denidriten-Skelette oder die aus der Elektrode herausgebrochenen Teilchen fallen notwendigerweise durch die überhitzte Schlacke und haben infolgedessen ausreichend Zeit zum Aufschmelzen, bevor sie den Schmelzsee erreichen. Auch gibt es beim ESU-Verfahren keine Ausbildung einer Krone am oberen Blockrand. Infolgedessen führt das ESU-Verfahren auch nicht zur Ausbildung von "White Spots".

Obwohl die aus dem ESU-Verfahren hervorgegangenen Blöcke mindestens ebenso gut sind wie die aus dem VAR-Verfahren hervorgegangenen Blöcke, fordern die Abnehmer bei Superlegierungen regelmäßig die Anwendung des VAR-Verfahrens für die Herstellung rotierender Scheiben von Luftfahrttriebwerken. Der Grund hierfür ist darin zu sehen, daß bei den üblichen ESU-Verfahren nicht nur keine Entgasung des Materials stattfindet, sondern sogar in gewissen Fällen eine zusätzliche Gasaufnahme zu befürchten ist. Hierbei spielen Wasserstoff und Stickstoff die gefährlichste Rolle.

Eine weitere, sehr wesentliche, Gefahr besteht in der Bildung von Oxiden und oxidischen Einschlüssen durch Oxidation des Metalls, insbesondere der sauerstoffaffinen Legierungsbestandteile, durch den umgebenden Luftsauerstoff. Bei diesen sauerstoffaffinen Legierungsbestandteilen handelt es sich um die Elemente Aluminium, Bor, Titan, Zirkonium u.a. Durch die Oxidation derartiger Legierungsbestandteile entsteht dann ein entsprechender Mangel.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs beschriebenen Gattung anzugeben, bei dem eine Oxidation verhindert wird, eine Entgasung stattfindet und weder "Freckles", noch Ringmuster, noch "White Spots" auftreten. Es ist dabei ganz entscheidend, daß die betreffende Aufgabe im Hinblick auf alle Teilaufgaben gleichzeitig gelöst wird.

Die Lösung der gestellten Aufgabe erfolgt bei dem eingangs beschriebenen Verfahren erfindungsgemäß durch die Kombination der Merkmale, daß man

a) den Umschmelzprozeß unter unteratmosphärischem Druck durchführt,

b) als Schlacke eine zu mindestens 80 Gewichtsprozent oxidische Schlacke aus solchen Oxiden verwendet, deren Siedepunkte über 2000 °C liegen, und

c) die Schlacke mittels Wechselstrom beheizt.

Sofern eine Schutzgasatmosphäre aus Inert- oder Edelgas verwendet wird, kann mit einem Druck von höchstens 900 mbar gearbeitet werden. Bei Verwendung von Vakuum ist es besonders zweckmäßig, in einem Druckbereich zwischen 200 und 10^{-2} mbar zu arbeiten. In sämtlichen Fällen findet eine ausreichende Entgasung der Schmelze statt, und jegliche Oxidation des Elektrodenmetalls und der Legierungsbestandteile wird wirksam ausgeschaltet, ohne daß dabei auf die Vorteile des ESU-Verfahrens hinsichtlich einer guten Blockoberfläche, einer metallurgischen Arbeit und die Vermeidung der "White Spots" verzichtet werden muß.

Von ganz besonderer Bedeutung ist dabei auch die Schlackezusammensetzung. So ist es z.B. aus der Literatur bekannt, daß aus Schlackenmischungen mit hohen Fluoranteilen infolge der chemischen Reaktionen der Fluorverbindung mit oxidischen Schlackenanteilen laufend gasförmige Fluorverbindungen austreten. Würde man eine derartige Schlacke mit hohen Fluoridanteilen unter Vakuum verwenden, so würde aufgrund der Herabsetzung des Partialdrucks die Reaktion in Richtung auf die Bildung weiterer flüchtiger Fluoride verschoben, so daß der Prozeß schwer kontrollierbar würde.

Wenn man erfindungsgemäß eine Schlacke verwendet, die zu mindestens 80 Gewichtsprozent aus oxidischen Komponenten besteht, deren Siedepunkte über 2000 °C liegen, so bleibt die Schlackezusammensetzung stabil. In Frage kommen insbesondere reine Oxid-Systeme wie beispielsweise solche aus CaO, Al_2O_3 und MgO. Mit besonderem Vorteil können dabei CaO und Al_2O_3 zu je 48 % und MgO zu 4 Gewichtsprozent vorhanden sein.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich wie folgt darstellen:

1. Anwendung von Wechselstrom zur besseren Steuerung der gewünschten metallurgischen Reaktionen und zur Vermeidung von gleichgerichteten Magnetfeldern, die die Frecklesbildung im Umschmelzblock begünstigen würden,

2. Anwendung des Vakuums zur Beseitigung der Einflüsse von Wasserstoff und Stickstoff sowie zur Vermeidung der Oxidation von Schlacke und Metall,

3. Anwendung einer oxidischen, reaktionsfähigen Schlacke zur Erzielung eines besseren Reinheitsgrades als beim VAR-Verfahren und

4. Vermeidung von "White Spots".

Beispiel:

Eine Abschmelzelektrode aus Inconel 718, eine Nickel-Basis-Legierung mit hohen Gehalten an Titan und Aluminium, und mit einer Länge von 500 mm und einem Durchmesser von 90 mm wurde in einer wassergekühlten Standkokille mit einem Innendurchmesser von 150 mm zu einem Block umgeschmolzen. Die Höhe des Schlackenbades über dem Block betrug 70 mm. Die Schlacke bestand zu je 48 Gewichtsprozent aus CaO und Al_2O_3 und zu 4 Gewichtsprozent aus MgO. Die Elektrode wurde mit einer Spannung von 35 V und einer Stromstärke von 2300 A betrieben. Nach einer Umschmelzdauer von 15 Minuten unter einem Vakuum von 5×10^{-1} mbar war die Elektrode bis auf einen Rest abgeschmolzen. Der nach Abkühlung aus der Kokille entnommene Block hatte eine saubere glatte Oberfläche und besaß keinerlei "Krone". Schnittbilder ergaben, daß der Block über seine gesamte Länge und seinen gesamten Durchmesser frei von Freckles, White Spots und Ringmustern war. Die Legierungszusammensetzung entsprach äußerst weitgehend derjenigen der Elektrode, d.h. es wurde keinerlei Abbrand von Aluminium und Titan beobachtet.

Ansprüche

1. Verfahren zum Elektroschlackeumschmelzen von Metallen, die zu mindestens 50 Gewichtsprozent im Form mindestens einer stromführenden Abschmelzelektrode, insbesondere einer solchen mit sauerstoffaffinen Legierungsbestandteilen, durch ein geschmolzenes Schlackenbad hindurch zu einem Block umgeschmolzen werden, dadurch gekennzeichnet, daß man
- a) den Umschmelzprozeß unter unteratmosphärischem Druck durchführt,
- b) als Schlacke eine zu mindestens 80 Gewichtsprozent oxidische Schlacke aus solchen Oxiden verwendet, deren Siedepunkte über 2000 °C liegen, und
- c) die Schlacke mittels Wechselstrom beheizt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Vakuum zwischen 200 und 10^{-2} mbar wählt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Umschmelzvorgang unter einer Inertgasatmosphäre mit einem Druck von höchstens 900 mbar durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Frequenz des Wechselstroms zwischen 1 und 100 Hz wählt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 10 7038

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
A, D	DE-A-1 483 646 (STAHLWERKE SÜDWESTFALEN)		C 22 B 9/18														

A	NEUE HÜTTE, Band 24, Nr. 4, April 1979, Seite 157, Nr. 2716, VEB Deutscher Verlag für Grundstoff-Industrie, Leipzig, DD; "Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen"																

A	US-A-3 777 041 (HAWKINS)																

A	US-A-4 117 253 (WOODING)																

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)														
			C 22 B B 22 D														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22-09-1987	Prüfer OBERWALLENEY R.P.L.I														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td></td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : nichtschriftliche Offenbarung	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : nichtschriftliche Offenbarung	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
P : Zwischenliteratur																	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	

THIS PAGE BLANK (USPTO)